

REC'D PTO 06 APR 2003

10/530475

PCT/JP 03/13019

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 3月19日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-075849  
[ST. 10/C]: [JP 2003-075849]

出 願 人  
Applicant(s): 関西ペイント株式会社

REC'D 27 NOV 2003

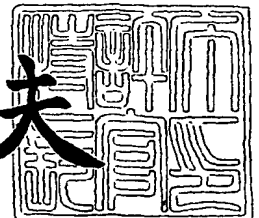
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 11083

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01G 23/04

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント  
株式会社内

【氏名】 瓦家 正英

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント  
株式会社内

【氏名】 林 巖

【特許出願人】

【識別番号】 000001409

【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

【代表者】 世羅 勝也

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-297385

【出願日】 平成14年10月10日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000550

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

【発明の名称】 半導体膜の形成方法、及び光電極

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体微粒子分散液を基材表面にスプレー塗装し半導体膜を形成する方法であって、スプレー塗装機から吐出される該分散液粒子の平均粒子径が  $20\ \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする半導体膜の形成方法。

【請求項 2】 半導体微粒子分散液が、メタノール溶媒及び／又はエタノール溶媒中にチタン微粒子を分散した分散液であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体膜の形成方法。

【請求項 3】 基材が、高分子フィルムであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の半導体膜の形成方法。

【請求項 4】 請求項 1、2 又は 3 に記載の半導体膜の形成方法で得られた半導体膜を光活性、抗菌、親水、耐汚染、防曇、ガス分解性、脱臭、水処理又はエネルギー変換として用いることを特徴とする半導体膜。

【請求項 5】 透明高分子フィルム層、透明電極層、及び請求項 1、2 又は 3 に記載の半導体膜の形成方法で得られた半導体膜を含む積層体であることを特徴とする光電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光活性、抗菌性、親水性、耐汚染性、防曇性、ガス分解性、脱臭性、水処理性、エネルギー変換性等の性質に優れた半導体膜を提供する形成方法及びそれを使用した光電極に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 従来から酸化チタンなどの半導体微粒子は、光活性、抗菌性、親水性、耐汚染性、防曇性、ガス分解性、脱臭性、水処理性、エネルギー変換性の用途に有用なものである。特に、太陽電池、光電変換材料などは、地球環境に悪影響を与えないで動力、熱などのエネルギーを得る手段として注目されている。

【0003】

上記した酸化チタンなどの半導体微粒子を使用して半導体膜を形成する方法としては、例えば、酸化チタンをポリエチレングリコールなどの溶媒に分散し酸化チタン分散液を製造し、ガラス、金属、セラミックスなどの基材にスプレーコーティング、ディップコーティング等の塗装方法により被膜を形成し、次いで200～800℃の温度で焼結して被膜を形成する方法が、特開平10-212120号公報などに記載されている。

#### 【0004】

また、酸化チタン前駆体原料溶液を高温保持された基板に間歇噴霧して酸化チタン前駆体を酸化チタンに熱分解してガラス等の基板に多孔質酸化チタン膜を作成する方法が、特開平14-145615号公報に記載されている。

#### 【0005】

これらの公報に記載の方法は、酸化チタン溶液を200℃以上の温度で焼結することにより多孔質の酸化チタン膜を形成する方法であるが、基材が200℃未満の温度で変形、変質を起こす熱可塑性プラスチックなどの基材（シート材、フィルム材、成型品など）には適用できないといった問題点がある。

#### 【0006】

また、金属酸化物微粒子を高分子材料中に分散させてなる材料をプラスチック基材にディッピング塗装やスプレー塗装し、200℃以下の温度で焼結する方法が、特開平11-204152号公報に記載されている。

#### 【0007】

該公報に記載のものは、焼結温度が比較的低温であることから熱可塑性プラスチック基材の用途に開発されたものである。しかしながら、該公報で使用される金属酸化物微粒子はチタンアルコキシドなどの金属アルコキシドコロイド分散ゾルであり、このようなものをプラスチックシートにスプレー塗装しても酸化チタン膜の付着性は優れるものの、ラフネスファクター（多孔質化）が小さく、光変換効率が悪いものしか得られない。

#### 【0008】

本発明は、従来からの問題点である、特に高分子フィルムに対する付着性し優れしかも光変換効率に優れた半導体膜の形成方法及びその半導体膜を使用した

光電極を提供することを目的とする。

【0 0 0 9】

【特許文献 1】

特開平14-145615号公報

【特許文献 2】

特開平11-204152号公報

【0 0 1 0】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記した問題点を解消するために、半導体膜を形成する際に、スプレー塗装機から吐出される該分散液粒子の平均粒子径を  $20\mu\text{m}$  以下とすることにより、上記した問題点を全て解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0 0 1 1】

即ち、本願は、

1、半導体微粒子分散液を基材表面にスプレー塗装し半導体膜を形成する方法であって、スプレー塗装機から吐出される該分散液粒子の平均粒子径が  $20\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする半導体膜の形成方法、

2、半導体微粒子分散液が、メタノール溶媒及び／又はエタノール溶媒中にチタン微粒子を分散した分散液であることを特徴とする上記 1 に記載の半導体膜の形成方法、

3、基材が、高分子フィルムであることを特徴とする上記 1 又は 2 に記載の半導体膜の形成方法、

4、上記 1、2 又は 3 に記載の半導体膜の形成方法で得られた半導体膜を光活性、抗菌、親水、耐汚染、防曇、ガス分解性、脱臭、水処理又はエネルギー変換として用いることを特徴とする半導体膜、

5、透明高分子フィルム層、透明電極層、及び上記 1、2 又は 3 に記載の半導体膜の形成方法で得られた半導体膜を含む積層体であることを特徴とする光電極

に関する。

【0 0 1 2】

【発明の実施の形態】 本発明について以下に詳細に説明する。

【0013】

本発明方法で使用する半導体微粒子分散液は、半導体微粒子を溶媒に分散したものである。

【0014】

該半導体微粒子としては、従来から公知の半導体微粒子が特に制限なしに使用できる。具体的には、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マンガン、酸化カドミニウム、酸化インジウム、酸化鉛、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化ビスマス、酸化銅、酸化水銀、酸化銀、酸化マンガン、酸化鉄、酸化バナジウム、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化ストロンチウム、酸化ガリウム、酸化けい素、酸化クロムなどの如き金属酸化物類、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ のようなペロブスカイト類、硫化カドミウム、硫化亜鉛、硫化インジウム、硫化鉛、硫化モリブデン、硫化タングステン、硫化アンチモン、硫化ビスマス、硫化カドミニウム亜鉛、硫化銅などの如き金属硫化物類、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{In}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{WSe}_2$ 、 $\text{HgS}$ 、 $\text{PbSe}$ 、 $\text{CdTe}$ の金属カルコゲナイド類、その他 $\text{GaAs}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Cd}_2\text{P}_3$ 、 $\text{Zn}_2\text{P}_3$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{PbI}_2$ 、 $\text{HgI}_2$ 、 $\text{BiI}_3$ が挙げられる。また、前記半導体から選ばれる少なくとも一種以上を含む複合体も使用することができる。

【0015】

これらに中でも特に安価で性能に優れたアナターゼ型酸化チタン微粒子が好ましい。酸化チタンの商品名としては、例えば、AMT-600（テイカ株式会社製、商品名、アナターゼ型、平均粒子径30nm）、AMT-100（テイカ株式会社製、商品名、アナターゼ型、1次平均粒子径6nm）、ST-01（石原テクノ製、商品名、アナターゼ型、1次平均粒子径7nm）、ST-21（石原テクノ製、商品名、アナターゼ型、1次平均粒子径20nm）、P-25（日本エアロジル株式会社製、商品名、ルチル・アナターズ型結晶、1次平均粒径約30nm）などが挙げられる。

【0016】

半導体微粒子の1次平均粒子径としては、例えば、1nm～1000nm、1

5 nm～100 nmの範囲である。色素増感太陽電池（グレッツェルセル）の場合、半導体微粒子の粒子径が10 nmより小さいと、半導体層の空孔径が小さくなり、電解質溶液中の酸化還元物質の移動および増感色素の吸着が困難になって、光変換後の電流値が低くなるので好ましくない。また、半導体微粒子の1次平均粒子径が1000 nmより大きくなると、半導体層の表面積が大きくないため、十分な増感色素の担持量を得ることができないので、光変換後の電流値が高くないため好ましくない。半導体微粒子は通常2次凝集しているので分散機を使用して1次平均粒子径もしくは1次平均粒子径近くまで分散することが好ましい。分散機を使用して分散した後の平均粒子径は100 nm以下が好ましい。

#### 【0017】

溶媒としては、メタノール、エタノールが使用される。また、これらの溶媒以外に併用して、従来から公知の有機溶媒、例えば、水；キシレン、トルエンなどの芳香族系；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、ポリアルキレングリコールなどのアルコール系；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリオキシアルキレングリコール誘導体（ポリオキシエチレン（10）オクチルフェニルエーテルなど）などのエーテル系；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのエステル系などが使用できる。

#### 【0018】

また、上記した以外に従来から必要に応じて公知の錯化剤（アセチルアセトンなど）、分散樹脂などを配合することができる。

#### 【0019】

本発明方法で使用する基材は、特に制限されずに従来から公知のものを使用することができ、具体的には、例えば、高分子フィルム、ガラス、金属、コンクリート、塗膜などが挙げられるが、本発明においては、特に高分子フィルムが好ましい。該高分子フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、シリコン樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂などが好ましく、更に実用性の点からポリエチレン

テレフタレートを使用することが好ましい。

### 【0020】

本発明の半導体微粒子分散液は、スプレー塗装される分散液の固形分が1～40重量%、特に5～30重量%の範囲が好ましい。固形分が1重量%未満になると必要とする塗装膜厚を確保することが困難となり、その結果として光変換効率に優れた半導体膜が得られない。また、本発明の特徴であるスプレー塗装によってコントロールされる、塗着時の適正分散液固形分（90%以上）が得られにくく、結果として付着性良好で多孔質の半導体薄膜が確保できない。一方、40重量%を越えるとスプレー塗装機から吐出される半導体微粒子分散液の平均粒子径が大きくなり、その結果として光変換効率に優れた半導体膜がえられない。また、固形分が大きいとスプレーによって飛散した分散液中の半導体微粒子の運動量が制限され、本発明の特徴である、分散液の飛散初期と塗着時の急激な半導体微粒子の運動エネルギー減少によって得られる半導体微粒子結合エネルギーが小さくなり、付着性および強靱性が良好な半導体薄膜が確保できない。

### 【0021】

スプレー塗装される分散液の粘度は0.001～1Pa・sec、特に0.001～0.1Pa・secの範囲が好ましい。粘度が0.001Pa・sec未満になると、スプレーによる分散液に与えるエネルギーが小さくなり、半導体微粒子に与える初期エネルギーが劣り、良好な付着力を有した半導体薄膜が得られない。一方、1Pa・secを超えると、本発明の特徴である、分散液の微粒化が困難になり、付着性が良好な半導体薄膜が得られない。

### 【0022】

本発明方法で使用されるスプレー塗装の種類としては、例えば、従来から公知のスプレー塗装機、例えば、静電スプレー塗装機、非静電スプレー塗装機、回転スプレー塗装機、磁場スプレー、超音波微粒化塗装機などが挙げられる。上記した塗装機の中でも特に静電スプレー、超音波微粒化塗装機が好ましい。使用するノズルとしては分散液微粒子径の分布がシャープな二流体スプレーノズルが好ましい。

### 【0023】



また、上記した塗装機で使用される塗装条件は、例えば、ノズル種類、霧化エア圧、パターン幅、吐出量、吐出圧、塗装スピード、ステージ数（塗り重ね回数）、ノズルと基材との距離等は夫々使用する塗装機により最適条件が異なるので使用する塗装機により適宜塗装条件を選択して塗装すればよい。上記した最適条件はスプレー塗装機から吐出される該分散液粒子の平均粒子径が  $20\text{ }\mu\text{m}$  以下、特に  $1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 、更に  $1\sim 15\text{ }\mu\text{m}$  の範囲である。平均粒子径が  $20\text{ }\mu\text{m}$  を超えるとスプレーノズルがつまり易くなったり、基材表面に塗着した分散液粒子同士が凝集して固まりとなり、ラフネスファクターが小さくなり、その結果として基材に対する付着性や光変換効率に優れた半導体膜が得られない。また、平均粒子径が大きいと、溶剤の揮発速度が遅くなり、塗着時の固形分の低下、さらに、本発明の特徴である分散液中の半導体微粒子の運動エネルギーの失活時間が長くなり、十分な結合エネルギーが得られない、といった欠点がある。

#### 【0024】

上記した塗装条件の一例を挙げると、霧化エア圧： $0.5\sim 5.0\text{ kgf/cm}^2$ 、好ましくは  $1.0\sim 3.0\text{ kgf/cm}^2$ 、吐出量： $1\sim 500\text{ g/min}$ 、好ましくは  $10\sim 100\text{ g/min}$ 、ガン距離： $5\sim 100\text{ cm}$ 、好ましくは、 $10\sim 50\text{ cm}$ 、ガンスピード： $1\sim 200\text{ m/min}$ 、好ましくは  $10\sim 100\text{ m/min}$ 、重ねピッチ： $5\sim 100\text{ mm}$ 、好ましくは  $10\sim 30\text{ mm}$ 、ステージ数： $1\sim 100$  回、好ましくは  $1\sim 10$  回である。

#### 【0025】

本明細書において、スプレー塗装機から吐出される該分散液粒子の平均粒子径は、2600型パーテクルサイザー（マルバーン社製）を使用して測定した値である。塗装ガンの横方向から飛散部分の中心部分に合わせ、ノズル先からの距離は、実際塗装時の基板までの距離と同じにして測定した。

#### 【0026】

上記したスプレー塗装は、ローラーなどの塗装方法と比較して平均細孔径が大きくなり、多孔質な半導体微粒子膜や比表面積の大きな半導体膜が形成できる。（該平均細孔径及び比表面積は、例えば、JIS R 1625により測定できる。）

上記したガラス板としては、低コストと強度の点で有利なソーダガラス、アルカリ溶出の影響のない無アルカリガラスなどのガラス板が挙げられる。

#### 【0027】

上記した高分子フィルムとしては、屈曲性や透明性があるものが好適に使用できる。

#### 【0028】

高分子フィルムの膜厚は、通常、 $1\mu\text{m}$ ～ $10\text{mm}$ 、特に $5\mu\text{m}$ ～ $5\text{mm}$ の範囲が好ましい。

#### 【0029】

また、塗装に使用される高分子フィルムの大きさとしては、例えば、幅 $1\text{cm}$ ～ $10\text{m}$ 、好ましくは $5\text{cm}$ ～ $5\text{m}$ 、更に好ましくは $10\text{cm}$ ～ $2\text{m}$ の範囲である。また、長さは $1\text{cm}$ 以上、好ましくは $5\text{cm}$ 以上、更に好ましくは $10\text{cm}$ 以上の範囲である。高分子フィルムの形状は長方形、正方形の何れの形状であっても構わない。また帯状（巻物）の高分子フィルムに例えば、半導体微粒子分散液を塗装、焼結した後に必要な大きさに切断することも可能である。

#### 【0030】

また、上記した高分子フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、トリアセチルセルロース、ポリエチレンナフタレート、シンジオタクチックポリステレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエステルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、環状ポリオレフィン、ブロム化フェノキシ等が挙げられる。

#### 【0031】

半導体微粒子分散液を基材に塗装させた後、焼結させて半導体膜を形成させる。

#### 【0032】

また、該焼結は、常温乾燥や、電気炉、ガス加熱炉による加熱や紫外線、可視光線、赤外線、超音波、プラズマ、コロナ放電、マイクロ波等の電磁波等により半導体微粒子にエネルギーを与えることが可能なものであれば特に制限なしに用いることができる。好ましい電磁波としては紫外線、可視光線、赤外線あるいは

マイクロ波が挙げられる。紫外線、可視光線、赤外線（遠赤外、近赤外など）、超音波、各種ランプ（キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、ネルンストラップ、グローバー燈、水銀灯、蛍光灯など）、LED、レーザー（ $\text{ArF}$ 、 $\text{KrF}$ 又は $\text{XeCl}$ エキシマレーザー、 $\text{Nd:YAG}$ レーザー）、シンクロトロン放射光、太陽光などにより得ることができる。また、マイクロ波はマグネトロン装置等によって得ることができる。

#### 【0033】

上記したマイクロ波による焼結は、誘電損失を利用して半導体微粒子に選択的にエネルギーを与えて焼結が可能となるので、通常の電気炉などによる加熱焼結に比較して基材からの伝熱ロスや基材の熱変質などがなく短時間に焼結が行えるといった利点がある。

#### 【0034】

マイクロ波による焼結は、半導体微粒子分散液の組成（例えば、分散媒の種類、半導体微粒子の種類、性質、粒子径、形状、固形分など）により誘電率が異なるので、これらの組成に応じて適した発信周波数、電波出力、照射時間などの条件を定めることができる。

#### 【0035】

マイクロ波による焼結の条件は、上記したように適宜、半導体微粒子分散液の種類に応じて適宜決定すれば良いが、通常、周波数は、 $300\text{MHz} \sim 300\text{GHz}$ 、好ましくは $600\text{MHz} \sim 200\text{GHz}$ 、更には $1\text{GHz} \sim 100\text{GHz}$ の範囲である。また、電波出力は、 $0.01\text{KW} \sim 10\text{KW}$ 、好ましくは $0.1\text{KW} \sim 5\text{KW}$ 、更に好ましくは $0.2\text{KW} \sim 1.0\text{KW}$ の範囲である。また、照射時間は、1秒～60分、好ましくは2秒～30分、更に好ましくは30秒～20分の範囲である。

#### 【0036】

マイクロ波装置としては、例えば、富士電波工業株式会社製の電磁波加熱焼結装置（FMS-10-28、発信周波数 $28\text{GHz}$ 、電波出力  $\sim 10\text{KW}$ ）などが使用できる。

#### 【0037】

上記したマイクロ波は、発信周波数 2 8 G H z で波長 1 0 . 7 c m であって、従来から家庭用電子レンジで使用されている 2 . 4 5 G H z で波長が 1 2 c m よりも短いので、加熱によるバラツキが少なく均一な半導体微粒子膜が形成される、出力を上げてスパーク（端部など）する恐れがないといった効果があるので、特に大面積の高分子フィルム表面の半導体微粒子の焼結に有利である。

#### 【 0 0 3 8 】

半導体微粒子の焼結時において、上記電磁波の照射を行うだけでなく、加熱を併用することが好ましい。また、半導体微粒子プレカーサー（粒径 1 0 n m 未満のナノ粒子を含む）を半導体微粒子層に共存させることが好ましい。更には、焼結時に不要な有機物等を除去するため、減圧、気流（空気、酸素、窒素、不活性ガス等）の吹付け、オゾン雰囲気、酸化あるいは還元雰囲気下に晒す等を併用することも好ましい。

#### 【 0 0 3 9 】

このマイクロ波を使用して、比較的低融点のポリエチレンテレフタレートなどの高分子フィルムに塗装した半導体微粒子を焼結する場合には、ポリエチレンテレフタレートが変形、変質しない温度、例えば、2 0 0 ℃ 以下、特に 1 5 0 ~ 1 8 0 ℃ の温度になるように焼結することが好ましい。

#### 【 0 0 4 0 】

また、マイクロ波を照射して焼結する際に、必要に応じて高分子フィルムの裏面（半導体膜を形成させる反対の面、マイクロ波を照射させる反対の面）に鉄、ステンレス、銅などの熱伝導性の良い金属板、ガラスなどの無機板などを設置して、高分子フィルムにかかる熱を放熱させることが可能な放熱板などを設けておくことができる。

#### 【 0 0 4 1 】

また、高分子フィルムの表面に塗装された半導体微粒子膜の面積が大きい場合に、マイクロ波による半導体微粒子膜の焼結が不均一となりやすいので、例えば、下記方法により焼結を均一にすることができる。

#### 【 0 0 4 2 】

- ① まず、マイクロ波を半導体微粒子膜の一部に照射し、次いで未照射部分の

半導体微粒子膜にマイクロ波を照射する操作を必要に応じて数回繰り返し、最終的に半導体微粒子膜全面に照射するようにして、照射による熱の放散を行う。

【 0 0 4 3 】

② 高分子フィルムの表面に塗装される半導体微粒子膜をストライプ状にパターンニング（部分塗装）しておくことにより、不必要な発熱を防止する。

【 0 0 4 4 】

③ 高分子フィルムに配線される電極をポリイミドなどの耐熱性に優れたフィルムでマスキングしておき、そしてマスキング以外の部分に半導体微粒子分散液を塗布して半導体微粒子膜を形成させ、次いで、マイクロ波を照射して焼結させる。

【 0 0 4 5 】

④ マイクロ波が放射される方向に対して、例えば、半導体微粒子分散液が塗装された帯状の高分子フィルムの面が垂直方向になるように移動させる。

【 0 0 4 6 】

また、高分子フィルム基材の表面に塗装された半導体微粒子膜の上からマイクロ波を全面もしくは部分的に照射して焼結する際に、必要に応じて半導体微粒子膜の上部方向にマイクロ波を透過する基材、例えば、ガラス板、ットラフルオロエチレン板などを設置することにより、着火（スパーク）などを防止したり、高分子フィルムを下地に押し付けて密着させることによりマイクロ波焼結時に掛かる余分な熱を下地に放熱させて均一加熱を行うことができるといった効果がある。

【 0 0 4 7 】

加熱の条件は基板の種類に応じて適宜設定することができる。具体的には、例えば、ガラス板の場合には、300℃以上の温度で焼付けることが可能であり、また高分子フィルム（ポリエチレンテレフタレート）を使用した場合には200℃以下、好ましくは150～180℃の温度で焼付けることができる。

【 0 0 4 8 】

本発明方法において、半導体膜の膜厚は、夫々の目的に応じて適宜選択して決めればよいが、通常、1～100μm、特に2～50μmが好ましい。

**【0049】**

本発明によって得られた半導体膜の中には、光照射によって活性になる物が多いのでこの性質を利用した従来から公知の用途に使用することが出来る。該用途としては、例えば、光活、抗菌、親水、耐汚染、防曇、ガス分解性、脱臭、水処理又はエネルギー変換として用いることができる。

**【0050】**

本発明の半導体膜の一応用例として、色素増感型太陽電池で使用する光電極について、以下に説明する。

**【0051】**

色素増感型太陽電池は、ガラス板や高分子フィルムなどの透明基板の片面に透明導電層が積層（電極）された透明電極層及び半導体層が被着された光電極と、この電極の半導体層と対面する対電極との間に配置された電解質層を有するものが一般的である。

**【0052】**

また、該半導体層は、通常、半導体微粒子により形成され、その形成層は細孔を有し、そしてその粒子表面又はその細孔内に光増感色素が担持されたものが使用されている。

**【0053】**

上記した透明電極層は、上記したガラス板や高分子フィルムなどの透明基板上に、金、銀、アルミニウム、インジウム、酸化インジウムスズ（ITO膜）、酸化スズの何れかを蒸着することによって形成される。

**【0054】**

また、半導体層は、本発明の半導体膜を使用することができる。半導体層の膜厚は、1～100 $\mu$ m、特に2～50 $\mu$ mが好ましい。

**【0055】**

光増感色素としては、種々の可視光領域および／または赤外光領域に吸収を持つ従来から公知のものを適宜選択して用いることができる。

**【0056】**

光増感色素の具体例としては、例えば、アゾ系色素、キノン系色素、キノンイ

ミン系色素、キナクリドン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサントゲン系色素、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素、ナフタロシアニン系色素である。その中でも、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素のような金属錯体色素は、高い量子収率を有し、光に対する耐久性がよいため、光電変換材料には適している。

#### 【0057】

該金属錯体色素としては、銅、ニッケル、鉄、コバルト、バナジウム、スズ、けい素、チタン、ゲルマニウム、コバルト、亜鉛、ルテニウム、マグネシウム、アルミニウム、鉛、マンガン、インジウム、モリブデン、ジルコニウム、アンチモン、タングステン、白金、ビスマス、セレン、銀、カドミウム、白金などの金属が用いられる。この中でも、銅、チタン、亜鉛、アルミニウム、鉄、バナジウム、けい素等の金属錯体色素は高い量子効率を有する。

#### 【0058】

半導体微粒子への光増感色素の担持量としては、 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ 、特に  $0.1 \sim 9.0 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$  が好ましい。光増感色素の担持量が  $10^{-8} \text{ mol/cm}^2$  未満の場合、光電変換効率向上効果が不十分となる。一方、光増感色素の担持量が  $10^{-6} \text{ mol/cm}^2$  を超える場合、光電変換効率向上効果が飽和し、光励起電子とホールの再結合の割合が増し、不経済となるだけである。

#### 【0059】

上記した電解質層で使用される電解質としては、酸化体と還元体からなる一対の酸化還元系構成物質が溶媒中に含まれていれば、特に限定されないが、酸化体と還元体が同一電荷を持つ酸化還元系構成物質が好ましい。酸化還元系構成物質とは、酸化還元反応において、可逆的に酸化体及び還元体の形で存在する一対の物質である。このような酸化還元系構成物質自体は当業者に公知である。該酸化還元系構成物質は、例えば、塩素化合物－塩素、ヨウ素化合物－ヨウ素、臭素化合物－臭素、タリウムイオン(III)－タリウムイオン(I)、水銀イオン(II)－水銀イオン(I)、ルテニウムイオン(III)－ルテニウムイオン(II)、銅イオン(II)－銅

イオン(I)、鉄イオン(III)ー鉄イオン(II)、バナジウムイオン(III)ーバナジウムイオン(II)、マンガン酸イオンー過マンガン酸イオン、フェリシアン化物ーフェロシアン化物、キノンーヒドロキノン、フマル酸ーコハク酸などが挙げられる。言うまでもなく、その他の酸化還元系構成物質も使用できる。中でも、ヨウ素化合物ーヨウ素が好ましく、ヨウ素化合物としては、ヨウ化リチウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化銅、ヨウ化銀ルビジウム等の金属ヨウ化物、テトラアルキルアンモニウムヨージド、ピリジニウムヨージド等のヨウ化4級アンモニウム塩化合物、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウム等のヨウ化ジイミダゾリウム化合物が特に好ましい。

#### 【0060】

電解質を溶解するために使用される溶媒は、酸化還元系構成物質を溶解しイオン伝導性に優れた化合物が好ましい。溶媒としては水性溶媒及び有機溶媒の何れも使用できるが、酸化還元系構成物質をより安定するため、有機溶媒が好ましい。例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、ガンマーブチロラクトン等のエステル化合物、ジエチルエーテル、1, 2ージメトキシエタン、1, 3ージオキソシラン、テトラヒドロフラン、2ーメチルーテトラヒドラフラン等のエーテル化合物、3ーメチルー2ーオキサゾジリノン、2ーメチルピロリドン等の複素環化合物、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物、スルフォラン、ジジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド等の非プロトン性極性化合物などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いることもできるし、また、2種類以上を混合して併用することもできる。中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、3ーメチルー2ーオキサゾジリノン、2ーメチルピロリドン等の複素環化合物、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物が特に好ましい。

#### 【0061】

電解質層としては、液体、固体、もしくはゲル状電解質のいずれも使用するこ



とができる。

【0 0 6 2】

上記した色素増感型太陽電池において、ガラス板や高分子フィルムなどの透明基板の片面に透明導電層が積層（電極）された透明電極層及び半導体層が被着された光電極層、電解質層、光電極層と対面する対電極層を有する上記した光電極において、更に光電極層と対面する反対の対電極層面に粘着剤層や接着剤層を設けることができる。

【0 0 6 3】

該粘着剤や接着剤層を設けることにより、光電極が必要とされる被着基材に自由貼付けて使用することができる。

【0 0 6 4】

被着基材として、好ましくは、例えば、車両、建築物、建造物、道路、道路標識、温室など太陽光線が当たる基材に適用できる。

【0 0 6 5】

また、被着基材として、上記した様な現物に貼付けることも可能であるが、それ以外に、例えば、プラスチック板、金属板などの被着基材面と光電極の粘着剤層面や接着剤層面とを面接し、そして熱、又は圧力又は熱をかけながら圧力により接合させることも可能である。そして接合された光電極板は必要に応じて、成型加工、もしくは適当な大きさに切断し、必要に応じて切断部をシールし、モジュール化を行って使用することもできる。

【0 0 6 6】

この様に光電極板を切断して使用する場合には電解質として固体、もしくはゲル状電解質が使用される。

【0 0 6 7】

かかる粘着剤や接着剤としては、従来から公知の感圧性粘着剤、感熱接着剤、硬化タイプの接着剤を使用することができる。具体的には、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、レゾール型エポキシ樹脂、アクリル樹脂、アミノプラスト樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリシロキサン樹脂、（イソ）ブチレン樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体

、合成ゴム、天然ゴムなどから選ばれた1又は2種以上の樹脂を含む熱硬化性又は熱可塑性のものがあげられる。

【0068】

粘着剤層や接着剤層の膜厚は、通常 $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 、特に $5\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0069】

【発明の効果】 本発明によると、半導体微粒子分散液をスプレー塗装機から吐出される該分散液粒子の平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下でスプレー塗装することにより、次の如く顕著な効果を発揮するものである。

【0070】

1、基材に塗着した際に半導体微粒子またはそれらの小さな凝集体として半導体膜が形成されるので基材に対する付着性が優れた多孔質膜が形成できる。

【0071】

2、半導体微粒子分散液で使用される溶媒として、特にエタノールを使用することにより半導体微粒子とエタノールとの親和性が優れ分散液が安定している、このためにスプレー塗装時に分散液に大きなせん断応力が掛かってもノズル先端で凝集しノズルがつまる恐れがない。

【0072】

3、スプレー塗装時にエタノールの一部が揮発し飛散中の半導体微粒子が安定化する。

【0073】

4、塗着した半導体微粒子分散液の粒子は親和性の高いエタノールによりネッキングし易くなり、高分子フィルムのような柔軟な基材に塗装した場合でも折り曲げても剥離することはない。

【0074】

5、従来、ガラス板などの基材に半導体分散液を塗布し $200^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で焼結して多孔質の半導体膜を形成していたが、本発明においては、低温で多孔質の半導体膜が形成できるので高分子フィルムなどの基材に適用することができる。

。

## 【0075】

6、PETなどの基材に塗装された半導体微粒子膜をマイクロ波による焼結方法を採用することにより、大面積でも均一な半導体微粒子の焼結膜が形成できる。

## 【0076】

【実施例】 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、実施例に限定されるものではない。尚、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

## 【0077】

## 酸化チタン微粒子ゾル製造例

P-25（日本エアロジル株式会社製、商品名、ルチル・アナタース型結晶、平均粒径30nm）30部、エタノール120部をガラスビーズを使用しペイントシェイカーで6時間分散させ、酸化チタンゾルとした。

## 【0078】

## 実施例1

ポリエチレンテレフタレートシート（PET）に上記酸化チタン微粒子ゾルを表1に記載の条件でスプレー塗装した。スプレー塗装機から吐出される該分散液粒子の平均粒子径を表1に示す。

次いで、150℃で30分加熱乾燥して8μmの酸化チタン膜を得た。

## 【0079】

得られた酸化チタン膜の付着性、膜引っ掻き強度を表2に示す。

## 【0080】

表1の条件で導電性PET（ITO）に塗布し、電気炉で150℃で30分焼成して8μmの酸化チタン多孔質膜を得た。この多孔膜をRu増感色素（（Ru（2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate（TBA））<sub>2</sub>（NCS））が5×10<sup>-4</sup>M/Lの割合で含まれたエタノール溶液に室温で一晩浸漬させた。このRu増感色素吸着酸化チタン多孔質膜に上記の導電性PETに白金をスパッタしたPETを対極として重ね、電解質溶液（ヨウ素40mM、テトラプロピルアンモニウムヨード500mM、エチレンカーボネート8

0 M、アセトニトリル 2 0 M) を注入して色素増感太陽電池を作成した。この電池の光変換効率を表 2 に示す。

#### 【 0 0 8 1 】

また、該酸化チタン分散液を下記の平均細孔径の測定方法（以下、同様）により測定した結果、1 4 . 9 n m で多孔質膜を形成し良好であった。

#### 【 0 0 8 2 】

平均細孔径の測定方法：1 0 × 1 0 c m の P E T フィルム上に該酸化チタン分散液を乾燥後膜厚が 5 ～ 8 μ m になるようにスプレー塗装し、150℃で約 1 時間乾燥後、フィルムを 5 × 2 5 m m の短冊型に切断したもの約 60 枚を、既装置ガラスセルに挿入し測定した。装置は MICROMERITICS ASAP 2 0 1 0 （島津製作所株式会社製、商標名、窒素吸着／脱着による細孔分布測定機）

#### 実施例 2

表 1 に記載の塗装条件でスプレー塗装した。スプレー塗装機から吐出される該分散液粒子の平均粒子径を表 1 に示す。

#### 【 0 0 8 3 】

次いで、電気炉で 1 5 0 ℃で 3 0 分加熱乾燥して 9 μ m の酸化チタン膜を得た。

#### 【 0 0 8 4 】

得られた酸化チタン膜の付着性、膜引っ掻き強度を表 2 に示す。

#### 【 0 0 8 5 】

また、実施例 1 において、表 1 に記載の塗装条件以外は実施例 1 と同様にして色素増感太陽電池を作成した。この電池の光変換効率を表 2 に示す。また、該酸化チタン分散液を下記の平均細孔径の測定方法（以下、同様）により測定した結果、1 4 . 5 n m で多孔質膜を形成し良好であった。

#### 【 0 0 8 6 】

#### 実施例 3

実施例 1 において、1 8 0 ℃で 3 0 分加熱乾燥に代えて、下記マイクロ波による焼結を行った以外は実施例 1 と同様にして 9 μ m の酸化チタン膜を得た。

#### 【 0 0 8 7 】

上記したマイクロ波による焼結は、富士電波工業株式会社製の電磁波加熱焼結装置（FMS-10-28）を使用して、発信周波数28GHz）、電波出力2KW、照射時間2分間の条件で行った。

#### 【0088】

また、該酸化チタン分散液を下記の平均細孔径の測定方法（以下、同様）により測定した結果、15.5nmで多孔質膜を形成し良好であった。

#### 【0089】

##### 比較例1

ナイフコータを用いてに塗布し、電気炉で150℃で30分加熱乾燥して8μmの酸化チタン微粒子膜を得た。

#### 【0090】

得られた酸化チタン膜の付着性、膜引っ掻き強度を表2に示す。また、該酸化チタン分散液を平均細孔径の測定方法（以下、同様）により測定した結果、9.5nmで悪かった。

#### 【0091】

##### 比較例2

表1に記載の条件でスプレー塗装した。スプレー塗装機から吐出される該分散液粒子の平均粒子径を表1に示す。

#### 【0092】

次いで、電気炉で150℃で30分加熱乾燥して10μmの酸化チタン膜を得た。

#### 【0093】

得られた酸化チタン膜の付着性、膜引っ掻き強度を表2に示す。また、該酸化チタン分散液を平均細孔径の測定方法（以下、同様）により測定した結果、10.5nmで悪かった。

#### 【0094】

##### 試験方法：

光変換効率(%)；擬似太陽光照射（キセノンランプ）（JIS A. M. 1.5、単位100mw/cm<sup>2</sup>）で測定した。

【0095】

付着性；PETに対する付着性が強く折り曲げても叩いても剥がれおちないものを○とし、PETに対する付着性が弱く弱く軽く折り曲げただけで剥がれ落ちるものを×とした。

【0096】

膜引っ掻き強度；実施例及び比較例において基材としてPETに換えてガラス板を使用して酸化チタン膜を形成した以外は実施例及び比較例と同様にして酸化チタン膜を形成したものを試験用サンプルとして使用した。

【0097】

トライボギア、タイプ18L型、新東科学株式会社製）を使用して引掻針（サファイア針1.2mm）に垂直荷重0～100gをかけ移動速度600mm/minで移動距離100mmとした時の耐荷重（ガラス板が見えた時の荷重量）を測定した。数値が大きいほど耐傷性が良く、特に10以上が良い。

【0098】

【表1】

表1

|          | 吐出量<br>[g/min] | 霧化<br>[kgf/cm <sup>2</sup> ] | ノズル数<br>[st] | ガン距離<br>[mm] | ノズル径<br>[mm] | 吐出量<br>[mm] | 粒子径<br>[μm] | 膜厚<br>[μm] |
|----------|----------------|------------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|------------|
| 実施例<br>1 | 80             | 3.0                          | 3            | 20           | 60           | 15          | 19.7        | 8          |
| 実施例<br>2 | 80             | 2.0                          | 3            | 20           | 60           | 15          | 24.3        | 8          |
| 実施例<br>3 | 80             | 2.0                          | 3            | 20           | 80           | 15          | 19.5        | 9          |
| 比較例<br>2 | 60             | 1.0                          | 3            | 20           | 80           | 15          | 41.4        | 10         |

【0099】

【表2】

表2

|      | 変換効率 | 付着性 | 膜強度  |
|------|------|-----|------|
|      | (%)  |     | (gf) |
| 実施例1 | 21   | ○   | 141  |
| 実施例2 | 16   | ○   | 126  |
| 実施例3 | 28   | ○   | 126  |
| 比較例1 | —    | ×   | 61   |
| 比較例2 | —    | —   | 73   |

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体膜の形成方法及び光電極を提供する。

【解決手段】 半導体微粒子分散液を高分子フィルム基材表面にスプレー塗装し半導体膜を形成する方法であって、スプレー塗装機から吐出される該分散液粒子の平均粒子径が  $20\ \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする半導体膜の形成方法、該半導体膜の形成方法で得られた半導体膜を光活性、抗菌、親水、耐汚染、防曇、ガス分解性、脱臭、水処理又はエネルギー変換として用いることを特徴とする半導体膜、透明高分子フィルム層、透明電極層、上記半導体膜の形成方法で得られた半導体膜を含む積層体であることを特徴とする光電極。

【選択図】 なし



認定・付加情報

|         |                |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-075849 |
| 受付番号    | 50300450738    |
| 書類名     | 特許願            |
| 担当官     | 第五担当上席 0094    |
| 作成日     | 平成15年 3月25日    |

<認定情報・付加情報>

|       |             |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成15年 3月19日 |
|-------|-------------|

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 7 5 8 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 4 0 9 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 9 日

新規登録

住 所  
氏 名

兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号  
関西ペイント株式会社